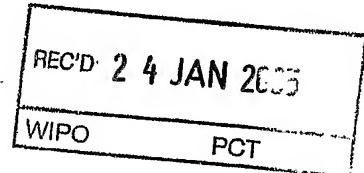


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

22.12.2004



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:	10 2004 006 017.7
Anmeldetag:	06. Februar 2004
Anmelder/Inhaber:	Heraeus Quarzglas GmbH & Co KG, 63450 Hanau/DE
Bezeichnung:	Verfahren zur Herstellung von laseraktivem Quarzglas und Verwendung desselben
Priorität:	08. Dezember 2003 DE 103 57 580.4
IPC:	C 03 B 19/06

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

Schäfer

PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)

Patentanmeldung**Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG**

5

**Verfahren zur Herstellung von laseraktivem Quarzglas und
Verwendung desselben**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verfahren zur Herstellung von laseraktivem Quarzglas.

- 10 Laseraktives Quarzglas wird beispielsweise eingesetzt für die Herstellung von Faserverstärkern oder von Faserlasern, Kantenfilter oder Frequenzkonverter. Ge-pumpte Faserlaser werden unter anderem für die Materialbearbeitung und in der Medizintechnik verwendet.

Laseraktives Quarzglas enthält Dotierstoffe, die eine Verstärkung von Laserstrahlung im Wirtsmaterial Quarzglas bewirken. Dabei handelt es sich in der Regel um Seltenerd-Kationen (Lanthaniden), aber auch um Kationen der sogenannten Übergangsmetalle. Dabei kommt es auf eine möglichst hohe Verstärkungsleistung und eine geringe Dämpfung der zu verstärkenden Laserstrahlung an.

- 20 In dem Zusammenhang stellen sich grundsätzlich die Aufgaben, eine homogene Verteilung der Dotierstoffe im Quarzglas zu gewährleisten, und eine Entglasung, wie sie insbesondere bei hohen Dotierstoffkonzentrationen auftreten kann, zu vermeiden. Bei Faserlasern für den Hochleistungsbereich, die beispielsweise unter der Bezeichnung „large mode area fiber laser“ bekannt sind, liegt ein besonderes Augenmerk auch darauf, ein möglichst großes laseraktives Volumen bereit 25 stellen zu können.

Optische Fasern werden in der Regel aus Vorformen gezogen, welche einen Kernbereich aufweisen, der aus dem laseraktiven Material besteht, und der von einem Mantelglasbereich umhüllt ist. Da die Fasern eine ausreichend niedrige Dämpfung aufweisen müssen, werden für die Herstellung der Vorformen in aller 30 Regel CVD-Verfahren oder Sol-Gel-Verfahren eingesetzt, welche eine hohe Rein-

- 2 -

heit gewährleisten. Gegenwärtig werden Hochleistungs-Laserfasern aus Quarzglasbasis überwiegend nach dem sogenannten MCVD-Verfahren (Modified Chemical Vapor Deposition) hergestellt. Dieses Verfahren ist jedoch langwierig und kostenaufwändig und es stößt hinsichtlich der realisierbaren Faserabmessungen 5 mittlerweile an Grenzen. Daneben lassen sich viele wichtige Dotierungen durch Direktabscheidung nicht herstellen, wobei man dieses Problem durch eine anschließende Lösungsdotierung zu lösen versucht, die aber einerseits einen zusätzlichen Prozeßschritt darstellt, und die andererseits zu Defiziten in der Materialcharakteristik führt (im wesentlichen Dotierstoffgradienten), die auf physikalischen Beschränkungen bei Diffusionsvorgängen beruhen.

Herstellungsverfahren basierend auf dem Sol-Gel-Prozess benötigen teilweise lange Prozesszeiten und führen häufig nicht zu den erforderlichen Materialqualitäten.

Mittels Schmelzverfahren ist die erforderliche hohe Reinheit nicht zu erreichen.

15 Es ist daher Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von laseraktivem Quarzglas hoher Qualität anzugeben, das wirtschaftlich ist, und das es ermöglicht, ein laseraktives Volumen aus dotiertem Quarzglas in nahezu beliebiger Form und Abmessung bereit zu stellen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gelöst, dass die folgenden Verfahrensschritte aufweist:

- a) Bereitstellen einer thixotropen Dispersion mit einem Feststoffgehalt von mindestens 40 Gew.-%, die SiO₂-Nanopulver sowie Dotierstoffe in einer Flüssigkeit enthält,
- b) Granulation durch Bewegen der Dispersion unter Entzug von Feuchtigkeit bis zur Bildung eines dotierten SiO₂-Granulats aus sphärischen, porösen Granulatkörnern mit einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 45 Gew.-% 25 und mit einer Dichte von mindestens 0,75 g/cm³,

- 3 -

- c) Trocknen und Reinigen des SiO₂-Granulats durch Aufheizen auf eine Temperatur von mindestens 1000 °C unter Bildung einer dotierten, porösen SiO₂-Körnung mit einem OH-Gehalt von weniger als 10 ppm; und
- d) Sintern oder Erschmelzen der dotierten SiO₂-Körnung unter Bildung des Rohlings aus dotiertem Quarzglas.

Die Herstellung des Rohlings für ein Bauteil aus laseraktivem Quarzglas erfolgt erfindungsgemäß weder über ein CVD- noch ein Schmelz oder Sol-Gel-Verfahren, sondern über eine spezielle „Pulver-Route“, nämlich unter Einsatz eines hochreinen, homogen dotierten SiO₂-Granulates. Es hat sich gezeigt, dass über diese „Granulat-Pulver-Route“ einerseits die Anforderungen hinsichtlich der Reinheit der Ausgangsmaterialien erfüllbar sind, und dass andererseits die erforderliche homogene Verteilung des Dotierstoffes oder der Dotierstoffe in dem Quarzglas gewährleistet werden kann.

Ferner zeigte sich überraschenderweise, dass die nach der Granulat-Pulver-Route hergestellten Fasern wesentlich höhere Absorptionsraten und damit bessere Verstärkereigenschaften aufweisen, als die Fasern, die aus anderen Ausgangsmaterialien hergestellt wurden. Eine wesentliche Rolle spielt dabei anscheinend die bei der Herstellung durchlaufene „Granulat-Vorgeschichte“ oder nicht sichtbare „Kornstrukturen“ des Materials, die in dem Ausgangsmaterial prägend eingeschrieben zu sein scheinen, und die durch Streueffekte zu einer erheblich höheren Effizienz der Verstärkung führen (dies ist in sogenannten „Faserlaser-slope-Tests“ nachweisbar).

Erfindungsgemäß wird zunächst ein SiO₂-Granulat hergestellt, das mit dem Dotierstoff homogen dotiert ist. In der DE 197 29 505 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines undotierten SiO₂-Granulats beschrieben, das grundsätzlich auch für die Herstellung von dotiertem Granulat geeignet ist. Eine wesentliche Modifizierung des bekannten Verfahrens zur Granulatherstellung besteht darin, dass die Dispersion mindestens einen Teil der erforderlichen Dotierstoffe enthält. Bei dem Dotierstoff, welcher die Laseraktivität des Quarzglases bewirkt, handelt es sich um ein Kation oder mehrere Kationen der Seltenerd- und der Übergangsmetalle. Außerdem sind weitere Dotierstoffe zur Einstellung der Viskosität und des Bre-

- 4 -

chungsindex des Quarzglases vorgesehen, wofür in erster Linie eine oder mehrere Komponenten aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Phosphor und Bor eingesetzt werden.

Das für die Herstellung der Dispersion eingesetzte SiO₂-Pulver liegt als sogenanntes Nano-Pulver vor. Dabei handelt es sich um Pulverteilchen mit einer Teil-

chengröße unterhalb von 100 nm, welche zum Beispiel durch Pyrolyse von SiO₂-Ausgangsverbindungen, durch Fällungsreaktionen oder durch Aufmahlen verglasster SiO₂-Körnung erhalten werden können. Dieses feindisperse Nanopulver ermöglicht die erforderliche homogen Verteilung der Dotierstoffe in dem Quarzglas.

Erfindungsgemäß werden die Dotierstoffe in der Dispersion homogen verteilt. Die Dotierstoffe liegen ebenfalls als feinteiliges Pulver oder in Form einer Flüssigkeit vor.

Im Hinblick auf eine wirtschaftliche Verfahrensweise und einen möglichst hohen Feststoffgehalt des SiO₂-Granulats liegt der anfängliche Feststoffgehalt der Dispersion bei mindestens 40 Gew.-%.

Der pH-Wert der Dispersion wird im Bereich pH 0 bis 7 eingestellt, bevorzugt liegt der pH-Wert zwischen 1 und 5.

Die Granulation wird dadurch bewirkt, dass der Dispersion unter fortwährender Bewegung so lange Feuchtigkeit entzogen wird, bis sie eine krümelige noch poröse Masse – ein Granulat – bildet. Die Bewegung erfolgt im Allgemeinen durch Rührern, wie dies in der DE 197 29 505 A1 beschrieben ist. Wichtig ist, dass die Dispersion erst dann in eine krümelige Masse zerfällt, wenn sie einen hohen Feststoffgehalt aufweist. Die flüssige Phase der Dispersion soll daher möglichst lange aufrechterhalten werden, was bei einer thixotropen Dispersion durch eine Bewegung unter hohem Energieeintrag gewährleistet werden kann. Ein hierfür geeignetes Granulationsverfahren ist die Rollgranulation in einem Granulierteller. Aber auch andere Granulationstechniken wie Sprühgranulation, Zentrifugalzerstäubung oder Wirbelschichtgranulation lassen sich zur Granulatherstellung vorteilhaft einsetzen. Andere Granulierverfahren unter Einsatz einer Granuliermühle, durch Kompaktierung, Walzenpressen, Brikettierung oder Extrudierung sind jedoch

ebenfalls nicht ausgeschlossen und können die Herstellung maßgeschneiderter dotierter Quarzglas – Bauteile unterstützen.

Wesentlich ist, dass das erhaltene SiO₂-Granulat aus porösen SiO₂-Granulatkörnern besteht, die eine sphärische Form haben, und deren Feuchtigkeitsgehalt

- 5 weniger als 35 Gew.-% und deren Dichte mindestens 0,75 g/cm³ beträgt. Erst durch die hohe Dichte des SiO₂-Granulats und den hohen Feststoffgehalt kann eine geringe Schrumpfung und ein blasenfreies Einschmelzen bzw. Sintern gewährleistet werden.

- Das so erhaltene, poröse Granulat wird in einem weiteren Verfahrensschritt getrocknet und gereinigt, in dem es auf eine Temperatur von mindestens 1000°C unter Bildung einer porösen SiO₂-Körnung aufgeheizt wird. Hierbei kommt es zu einer thermischen Verfestigung des Granulats unter Beibehaltung der Porosität.

- Im Hinblick auf eine Blasenbildung beim anschließenden Verglasen und einer Beeinträchtigung der optischen Eigenschaften des Quarzglases durch Absorption ist 15 es wichtig, dass die SiO₂-Körnung einen OH-Gehalt von weniger als 10 Gew.-ppm aufweist. Wegen seiner Rest - Porosität kann das SiO₂-Granulat vor, während und nach dem Verfahrensschritt c), dem Trocknen und Reinigen, zusätzlich mit Dotierstoffen versehen werden. Diese Dotierung kann über die Gasphase oder über die Flüssigphase erfolgen.

- 20 Wesentlich ist, dass die Dotierstoffe in der SiO₂-Körnung homogen verteilt vorliegen und darin fest gebunden sind. Hierzu ist es in der Regel erforderlich, solche Dotierstoffe, die bei hoher Temperatur flüchtige Verbindungen bilden, können, in feste Oxide zu überführen, was bevorzugt im Verlauf der Verfahrensschritte a) bis c) geschieht.

- 25 Die so erhaltene SiO₂-Körnung ist homogen mit dem laseraktiven Dotierstoff dotiert und wird anschließend unter Bildung des Quarzglas-Rohlings gesintert bzw. erschmolzen. Es hat sich gezeigt, dass es gelingt, ein blasenfreies, homogen dotiertes Quarzglas zu erhalten, wenn das eingesetzte SiO₂-Granulat (und damit auch die daraus erhaltene SiO₂-Körnung) eine hohe Dichte und gleichzeitig einen 30 geringen OH-Gehalt aufweist.

- 6 -

Das erfindungsgemäße Verfahren stellt ein flexibles und wirtschaftliches Herstellungsverfahren dar, das aufgrund der "Granulat-Pulver-Route" modular anhand der Verfahrensschritte a) bis d) eine maßgeschneiderte Produkt-Prozessierung gewährleistet, wobei unterschiedlichste Dotierstoffkonzentrationen
5 erhalten werden können.

Im Hinblick auf eine hohe Dichte des SiO₂-Granulats und einer damit einhergehenden homogenen Dotierstoffverteilung und einer geringen Blasendichte des herzustellenden Quarzglases wird eine Verfahrensweise bevorzugt, bei der in der Dispersion ein anfänglicher Feststoffgehalt von mindestens 50 % eingestellt wird.

10 Für eine geringe Blasendichte ist es auch vorteilhaft, wenn das nach Verfahrensschritt b) erhaltene SiO₂-Granulat einen Feuchtigkeitsgehalt von maximal 35 Gew.-% aufweist.

Dabei hat es sich auch als günstig erwiesen, wenn das nach Verfahrensschritt b) erhaltene SiO₂-Granulat eine BET-Oberfläche im Bereich zwischen 40 m²/g bis
15 70 m²/g aufweist. Vorzugsweise liegt die BET-Oberfläche nach Verfahrensschritt b) bei dem SiO₂-Granulat bei mindestens 50 m²/g. Hierdurch wird beim Sintern bzw. Schmelzen des SiO₂-Granulats eine geringe Blasenbildung erreicht.

In dem Zusammenhang ist es auch vorteilhaft, wenn das nach Verfahrensschritt b) erhaltene SiO₂-Granulat eine Dichte von mindestens 0,95 g/cm³ aufweist.

20 Im Hinblick auf ein günstiges Sinter- bzw. Schmelzverfahren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die sphärischen, porösen Granulatkörper eine Korngröße von weniger als 500 µm aufweisen.

Ein besonders effektives und rasches Trocknen der porösen SiO₂-Granulatkörper wird erreicht, wenn das SiO₂-Granulat in chlorhaltiger Atmosphäre getrocknet und
25 gereinigt wird. Dabei hat es sich besonders bewährt, wenn das SiO₂-Granulat bei einer Temperatur von mindestens 950 °C getrocknet und gereinigt wird.

Vorteilhafterweise erfolgt das Trocknen und Reinigen des porösen Granulats unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Dadurch wird eine Fixierung solcher Dotierstoffe

- 7 -

bewirkt, welche beim Aufheizen auf höhere Temperaturen flüchtige Verbindungen bilden können.

Es hat sich weiterhin als vorteilhaft erwiesen, wenn die nach Verfahrensschritt c) erhaltene poröse SiO₂-Körnung einen OH-Gehalt von weniger als 1 Gew.-ppm

5 aufweist.

Der geringe OH-Gehalt wirkt sich vorteilhaft sowohl auf die Blasenbildung als auch auf die optische Dämpfung des Quarzglases bei den durch die OH-Absorption beeinflussten Lichtwellenlängen aus.

10 Im Hinblick auf eine geringe Blasenbildung hat es sich auch als günstig erwiesen, wenn die nach Verfahrensschritt c) erhaltene poröse SiO₂-Körnung eine BET-Oberfläche von weniger als 20 m²/g aufweist.

Es wird eine Verfahrensweise besonders bevorzugt, bei der das Sintern oder Schmelzen der SiO₂-Körnung nach Verfahrensschritt d) ein Gasdrucksintern umfasst. Beim Gasdrucksintern wird die zu sinternde SiO₂-Körnung unter erhöhtem 15 Druck erhitzt und dabei erschmolzen. Der Überdruck reduziert die Blasenbildung.

Besonders bewährt hat sich eine Verfahrensvariante des Gasdrucksinterns, das folgende Verfahrensschritte umfasst:

- aa) ein Aufheizen der SiO₂-Körnung auf eine Schmelztemperatur von mindestens 1600 °C unter Anlegen und Aufrechterhalten eines Unterdruck,
- bb) ein Halten bei der Schmelztemperatur unter einem Überdruck im Bereich zwischen 5 bar und 15 bar während einer Schmelzdauer von mindestens 30 min unter Bildung des Quarzglas-Rohlings,
- cc) ein Abkühlen des Quarzglas-Rohlings.

25 Mit dieser Verfahrensvariante gelingt es insbesondere auch große Formteile in optisch einwandfreier Qualität herzustellen.

Als besonders günstig hat es sich erwiesen, wenn das Abkühlen nach Verfahrensschritt cc) unter Aufrechterhaltung eines Überdrucks erfolgt. Durch das Aufrecht-

- 8 -

erhalten des Überdrucks während des Abkühlens wird eine Ausbildung und das Wachstum von Blasen im noch erweichten Quarzglas vermieden.

Besonders bewährt hat sich eine Verfahrensmodifikation, bei der die SiO₂-Körnung vor dem Verfahrensschritt d) thermisch verdichtet wird. Auch die Vorverdichtung der SiO₂-Körnung trägt zu einer Verminderung der Blasenbildung während der Schmelz- bzw. Sinterphase bei.

Es hat sich bewährt, wenn der Quarzglas-Rohling bei einer Temperatur von mindestens 1120 °C während einer Haltezeit von mindestens 40 h getempert wird. Hierdurch werden thermische Spannungen, welche eine Doppelbrechung bewirken, abgebaut.

Bei einer besonders bevorzugten Verfahrensvariante wird die SiO₂-Körnung nach Verfahrensschritt d) in einer Form erschmolzen. Infolge der hohen Dichte der SiO₂-Körnung und der damit einhergehenden geringen Schrumpfung des daraus gesinterten Formkörpers weist dieser im wesentlichen die durch die Form vorgegebenen Abmessungen auf. Nachbearbeitungen können somit vermeiden und Materialverluste reduziert werden, was die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens weiter verbessert.

Es hat sich auch als günstig erwiesen, wenn das Sintern oder Erschmelzen nach Verfahrensschritt d) in einer reduzierend wirkenden Atmosphäre erfolgt.

Eine reduzierend wirkende Atmosphäre ergibt sich beispielsweise durch Einsatz von Tiegel- oder Ofenteilen aus Grafit oder Kohlenstoff. Durch die reduzierend wirkende Atmosphäre kann die Ausbildung von sauerstoffhaltigen Gasblasen in dem Quarzglas des SiO₂-Rohlings weiter vermieden werden.

Der SiO₂-Rohling nach Verfahrensschritt d) wird vorzugsweise dreidimensional homogenisiert. Die Homogenisierung erfolgt durch Durchmischen des SiO₂-Rohlings in mehreren Richtungen.

Dadurch wird Schlierenfreiheit und eine in drei Dimensionen homogene Verteilung der Brechzahl erreicht.

- 9 -

Alternativ hierzu hat es sich auch als günstig erwiesen, aus SiO₂-Körnung unterschiedlicher Brechzahl einen Schüttkörper mit einer radial inhomogenen Brechzahlverteilung auszubilden, und diesen Schüttkörper zu dem SiO₂-Rohling zu sintern oder zu erschmelzen.

- 5 Durch eine entsprechende Anordnung von SiO₂-Körnungen unterschiedlicher Brechzahl in einem Schüttkörper lassen sich beliebige Brechzahlverteilungen im gesinterten Quarzglas-Rohling realisieren. Es sind damit auch harmonische Übergänge mit angepassten mechanischen Eigenschaften, z.B. thermische Ausdehnungskoeffizienten, realisierbar
- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders geeignet zur Herstellung von SiO₂-Rohlingen, welche als Kernmaterial für Faserlaser, als optischer Filter oder als Umhüllungsrohre für Laser Verwendung finden. Derartige Umhüllungsrohre für Laser werden als Kühlrohre zur Einleitung einer Kühlflüssigkeit eingesetzt. Bei den Faserlasern handelt es sich um seitlich gepumpte bzw. um endgepumpte Faserlaser.
- 15

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

1. Beispiel: Yb-dotiertes Quarzglas

Es wird ein Stab mit einem Durchmesser von 6 mm aus laseraktivem Quarzglas hergestellt, das mit 0,7 mol-% Yb₂O₃ und mit 5,0 mol-% Al₂O₃ dotiert ist.

Hierzu wird aus Wasser und aus amorphen, nanoskaligen, durch Flammenhydrolyse von SiCl₄ erzeugten, pyrogenen SiO₂-Partikeln, die eine spezifische Oberfläche (nach BET) von 50 m²/g aufweisen eine wässrige Dispersion hergestellt und homogenisiert. In die homogene Dispersion werden als Ausgangskomponenten

- 25 für die Dotanden in Wasser lösliche Hydratverbindungen eingesetzt. In 1500 g Wasser werden 1000 g SiO₂ und Dotanden in folgenden Mengen eingerührt:

YbCl ₃ ·6H ₂ O:	87g
AlCl ₃ ·6H ₂ O:	387g

- 10 -

Die Herstellung des Granulats erfolgt mittels eines üblichen Naßgranulierverfahrens unter Einsatz eines Eirich-Mischers. Hierzu wird der Dispersion durch Überleiten von erwärmerter Luft und unter fortwährendem Rühren Feuchtigkeit entzogen, bis diese unter Bildung einer krümeligen Masse aus sphärischen, porösen, homogen dotierten SiO₂-Granulatkörnern zerfällt.

5 Die SiO₂-Granulatkörper zeichnen sich durch einen geringen Feuchtigkeitsgehalt von 28 Gew.-% und durch eine Dichte von 0,75 g/cm³ aus.

Sie werden anschließend durch Erhitzen in einem Durchlaufofen bei einer Temperatur von ca. 1100°C in chlorhaltiger Atmosphäre gereinigt und getrocknet und
10 gleichzeitig thermisch leicht vorverdichtet. Die Reinigung mittels Chlor ist dabei besonders effektiv, da die Oberfläche der SiO₂-Partikel über die Porenkanäle für das Reinigungsgas zugänglich ist und die gasförmigen Verunreinigungen leicht entfernt werden können.

15 Die nach dieser Vorbehandlung erhaltene SiO₂-Körnung zeichnet sich durch einen OH-Gehalt von weniger als 1 Gew.-ppm, eine spezifische BET-Oberfläche von 34 m²/g und durch eine Stampfdichte von 0,95 g/cm³ aus. Der mittlere Korn-durchmesser liegt bei etwa 420 µm, wobei die Fraktion mit Korngrößen oberhalb von 500 µm vor dem Sintern entfernt wird. Der Gesamtgehalt der Verunreinigungen an Li, Na, K, Mg, Ca, Fe, Cu, und Mn beträgt weniger als 200 Gew.-ppb.

20 Die so hergestellte dotierte, poröse SiO₂-Körnung aus amorphen, nanoskaligen SiO₂-Partikeln wird anschließend in eine Grafitform gegeben und bei einer Temperatur von 1600 °C durch Gasdrucksintern verglast. Hierbei wird die Form zunächst unter Aufrechterhaltung eines Unterdrucks von auf die Sintertemperatur von 1600 °C aufgeheizt. Nach Erreichen der Sintertemperatur wird im Ofen ein Überdruck
25 von 5 bar eingestellt und die Form bei dieser Temperatur ca. 30 min lang gehalten. Beim anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Überdruck bis zu einer Temperatur von 400 °C noch weiter aufrecht erhalten.

30 Das so erhaltene Yb-dotierte Quarzglasblock ist transparent und von ausgezeichneter optischer Qualität. Das Quarzglas ist als Kernglas für einen optisch gepumpten Faserlaser geeignet. Kernstäbe bis zu einem Durchmesser von 15 mm

können aus dem Blockmaterial durch Kernbohren entnommen werden. Die so erzeugten Hohlzylinder finden als laseraktive Kühlrohre bei Lasern Verwendung.

2. Beispiel: Nd-dotiertes Quarzglas

Es wird ein Stab mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Länge von 1 m aus

- 5 laseraktivem Quarzglas hergestellt, das mit 1300 ppm Nd_2O_3 , und 0,5 mol % Al_2O_3 , dotiert ist.

Hierzu wird aus Wasser und aus amorphen, nanoskaligen, durch eine Sol-Gel-Fällungsreaktion erzeugten SiO_2 -Partikeln, die eine spezifische Oberfläche (nach BET) von $50 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen eine wässrige Dispersion mit einem anfänglichen

- 10 Feststoffgehalt von 50 Gew.-% hergestellt und homogenisiert. In die homogene Dispersion werden als Ausgangskomponenten für die Dotanden in Wasser lösliche Hydratverbindungen eingesetzt. Pro kg SiO_2 werden 40,0g $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ und 2,8g $\text{NdCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ in die Dispersion eingerührt.

- 15 Die Herstellung des Granulats erfolgt wie anhand Beispiel 1 beschrieben. Es stellen sich infolgedessen auch die gleichen Eigenschaften der so erhaltenen SiO_2 -Granulatkörper ein.

Das dotierte Granulat wird anschließend durch Erhitzen in einem Durchlaufofen bei einer Temperatur von ca. 1250°C in chlor- und sauerstoffhaltiger Atmosphäre gereinigt und getrocknet und gleichzeitig thermisch leicht vorverdichtet. Die nach dieser Vorbehandlung erhaltene SiO_2 -Körnung zeichnet sich durch einen OH-Gehalt von weniger als 1 Gew.-ppm, und durch eine spezifische BET-Oberfläche von $18 \text{ m}^2/\text{g}$ aus.

- 20 Die Kornfraktion mit Korngrößen oberhalb von $500 \mu\text{m}$ wird entfernt, und die verbleibende Körnung wird durch kurzes Erhitzen auf eine Temperatur um 1450°C dichtgesintert. Die auf diese Weise erhaltene dichte SiO_2 -Körnung zeichnet sich durch einen OH-Gehalt von weniger als 1 Gew.-ppm aus. Der Gesamtgehalt der Verunreinigungen an Li, Na, K, Mg, Ca, Fe, Cu, und Mn beträgt weniger als 200 Gew.-ppb.

- 12 -

Die so hergestellte dotierte, poröse SiO₂-Körnung wird anschließend in eine Grafitform gegeben und bei einer Temperatur von 1600 °C durch Gasdrucksintern verglast, wie dies oben anhand Beispiel 1 beschrieben ist.

Das so erhaltene Nd-dotierte Quarzglasblock ist transparent und von ausgezeich-

- 5 neter optischer Qualität und ist für einen Einsatz als Kernmaterial für einen Faserlaser oder als optischer Filter geeignet. Durch Kernbohren werden aus dem Blockmaterial Rohre hergestellt, die als laseraktive Kühlrohre bei Lasern Verwendung finden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Rohlings für ein Bauteil aus laseraktivem Quarzglas, umfassend die folgenden Verfahrensschritte:
 - a) Bereitstellen einer thixotropen Dispersion mit einem Feststoffgehalt von mindestens 40 Gew.-%, die SiO₂-Nanopulver sowie Dotierstoffe in einer Flüssigkeit enthält,
 - b) Granulation durch Bewegen der Dispersion unter Entzug von Feuchtigkeit bis zur Bildung eines dotierten SiO₂-Granulats aus sphärischen, porösen Granulatkörnern mit einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 35 Gew.-% und mit einer Dichte von mindestens 0,75 g/cm³,
 - c) Trocknen und Reinigen des SiO₂-Granulats durch Aufheizen auf eine Temperatur von mindestens 1000 °C unter Bildung einer dotierten, porösen SiO₂-Körnung mit einem OH-Gehalt von weniger als 10 ppm; und
 - d) Sintern oder Erschmelzen der dotierten SiO₂-Körnung unter Bildung des Rohlings aus dotiertem Quarzglas.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Dispersion ein anfänglicher Feststoffgehalt der von mindestens 60 % eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das nach Verfahrensschritt b) erhaltene SiO₂-Granulat einen Feuchtigkeitsgehalt von maximal 35 Gew.-% aufweist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das nach Verfahrensschritt b) erhaltene SiO₂-Granulat eine BET-Oberfläche im Bereich zwischen 40 m²/g bis 70 m²/g aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das nach Verfahrensschritt b) erhaltene SiO₂-Granulat eine BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g aufweist.

- 14 -

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das nach Verfahrensschritt b) erhaltene SiO₂-Granulat eine Dichte von mindestens 0,95 g/cm³ aufweist.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die sphärischen, porösen Granulatkörper eine Korngröße von weniger als 500 µm aufweisen.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das SiO₂-Granulat in chlorhaltiger Atmosphäre getrocknet und gereinigt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das SiO₂-Granulat bei einer Temperatur von mindestens 1050 °C getrocknet und gereinigt wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Trocknen und Reinigen des porösen Granulats unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre erfolgt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die nach Verfahrensschritt c) erhaltene poröse SiO₂-Körnung einen OH-Gehalt von weniger als ein Gew.-ppm aufweist.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die nach Verfahrensschritt c) erhaltene poröse SiO₂-Körnung eine BET-Oberfläche von weniger als 20 m²/g aufweist.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Sintern oder Schmelzen der SiO₂-Körnung nach Verfahrensschritt d) ein Gasdrucksintern umfasst.

- 15 -

14. Verfahren nach Anspruch 13, dass das Gasdrucksintern folgende Verfahrensschritte umfasst:
 - aa) ein Aufheizen der SiO₂-Körnung auf eine Schmelztemperatur von mindestens 1600 °C unter Anlegen und Aufrechterhalten eines Unterdruck,
 - bb) ein Halten bei der Schmelztemperatur unter einem Überdruck im Bereich zwischen 5 bar und 15 bar während einer Schmelzdauer von mindestens 30 min unter Bildung des Quarzglas-Rohlings,
 - cc) ein Abkühlen des Quarzglas-Rohlings.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Abkühlen nach Verfahrensschritt cc) unter Aufrechterhaltung eines Überdrucks erfolgt.
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die SiO₂-Körnung vor dem Verfahrensschritt d) thermisch verdichtet wird.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Quarzglas-Rohling bei einer Temperatur von mindestens 1120 °C während einer Haltezeit von mindestens 40 h getempert wird.
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die SiO₂-Körnung nach Verfahrensschritt d) in einer Form erschmolzen wird.
19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Sintern und Erschmelzen nach Verfahrensschritt d) in einer reduzierend wirkenden Atmosphäre erfolgt.
20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der SiO₂-Rohling nach Verfahrensschritt d) dreidimensional homogenisiert wird.

- 16 -

21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass SiO₂-Körnung unterschiedlicher Brechzahl ein Schüttkörper mit einer radial inhomogenen Brechzahlverteilung gebildet wird, und dass der Schüttkörper zu dem SiO₂-Rohling gesintert oder erschmolzen wird.
22. Verwendung eines nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 21 erhaltenen SiO₂-Rohlings als Kernmaterial für einen Faserlaser, als optischer Filter oder als Umhüllungsrohr für Laser.

Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von laseraktivem Quarzglas und Verwendung desselben

Es wird ein Verfahren angegeben, das die wirtschaftliche Herstellung eines Rohlings für ein Bauteil aus laseraktivem Quarzglas in beliebiger Form und Abmessung ermöglicht. Das Verfahren umfasst die folgenden Verfahrensschritte:

- a) Bereitstellen einer thixotropen Dispersion mit einem Feststoffgehalt von mindestens 40 Gew.-%, die SiO₂-Nanopulver sowie Dotierstoffe in einer Flüssigkeit enthält,
- b) Granulation durch Bewegen der Dispersion unter Entzug von Feuchtigkeit bis zur Bildung eines dotierten SiO₂-Granulats aus sphärischen, porösen Granulatkörnern mit einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 35 Gew.-% und mit einer Dichte von mindestens 0,75 g/cm³,
- c) Trocknen und Reinigen des SiO₂-Granulats durch Aufheizen auf eine Temperatur von mindestens 1000 °C unter Bildung einer dotierten, porösen SiO₂-Körnung mit einem OH-Gehalt von weniger als 10 ppm; und
- d) Sintern oder Erschmelzen der dotierten SiO₂-Körnung unter Bildung des Rohlings aus dotiertem Quarzglas